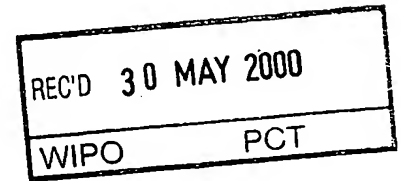


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 00/03316



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung****10/030488**

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

„Verfahren und Material zur Herstellung von Modellkörpern“

am 27. April 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
B 29 C, B 23 K und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. Februar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

HdP



Aktenzeichen: 199 18 981.1

Verfahren und Material zur Herstellung von Modellkörpern

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Modellkörpern, bei dem unter Verwendung von Kunststoffen, in Form von ausgewählten Kunststoffpulvern einer beliebigen dreidimensionalen Struktur mit Hilfe der selektiven Sinterung unter Verwendung von Laserlicht im IR-Bereich aufgebaut werden kann. Die Erfindung betrifft außerdem ein spezielles Kunststoffpulver, welches einen IR-Absorber enthält und zur Sinterung mit IR-Laserlicht besonders gut geeignet ist.

10

Die Erfindung betrifft speziell ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Modellen aus Kunststoff nach Maßgabe von gespeicherten, geometrischen Daten mit Hilfe einer mit IR-Laserstrahlen arbeitenden, computergestützten Anlage zur Direktherstellung von Prototypen und Modellen (Rapid-prototyping-Anlage).

15

Unter dem Begriff Rapid-prototyping werden die heute bekannten computergesteuerten additiven, automatischen Modellbauverfahren zusammengefaßt. Das Lasersintern bezeichnet ein Rapid-prototyping Verfahren, bei dem Schüttungen aus bestimmten pulvrigen Werkstoffen unter Einwirkung von, vorzugsweise durch ein Programm gesteuerten Laserstrahlen, schichtweise an bestimmten Ebenenstellen aufgeheizt und versintert werden.

20

Die Verwendung von Kunststoffpulvern zum Lasersintern mittels CO₂-Laser ist bekannt (A. Gebhardt, Rapid Prototyping, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1996, Seite 115-116). Dabei wird ein Verfahren zur Herstellung von Modellkörpern beschrieben, bei dem unter Verwendung von Kunststoffen mit Hilfe von Licht eines CO₂-Lasers eine beliebige dreidimensionale Struktur durch selektive Sinterung aufgebaut werden kann.

25

Ein Nachteil der bisher bekannten Verfahren ist die begrenzte Genauigkeit der erhaltenen Formkörper. Aufgrund dieser Ungenauigkeit müssen die heute auf diese Weise

30

erzeugten Formkörper in vielen Fällen in aufwendiger Weise manuell nachgearbeitet werden. Die geringe Genauigkeit ist zum Teil eine Folge des eingesetzten CO₂-Lasers, der eine Wellenlänge von 10,6 µm aufweist, und nur schlecht fokussiert werden kann. Besser fokussierbare Laser, wie z.B. der ND-YAG-Laser mit einer
5 Wellenlänge von 1064 nm, wurden bisher zum Lasersintern nicht eingesetzt, da die üblichen Kunststoffe bei dieser Wellenlänge keine Absorption zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Modellen aus Kunststoff nach Maßgabe von gespeicherten, geometrischen Daten mit
10 Hilfe von nach diesen Daten gesteuerten Laserstrahlen einer Wellenlänge 500 bis 1500 nm, vorzugsweise 800 bis 1200 nm, wobei Laserstrahlen entsprechend der geometrischen Daten auf bestimmte Raumzonen einer Schüttung eines feinkörnigen Kunststoffpulvers gelenkt werden und das Material verschmilzt bzw. versintert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffpulver eine mittlere Teilchengröße von 2
15 bis 200 µm besitzt und einen IR-Absorber enthält.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Kunststoffpulver im wesentlichen kugelförmig.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kunststoffpulver zur Verwendung als Ausgangsmaterial für die lasergestützte Herstellung von Modellen, wobei die Pulverpartikel eine mittlere Teilchengröße (d.h. Gewichtsmittel des Durchmessers) von 2 bis 200 µm besitzen und einen IR-Absorber enthalten.

25 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind unterschiedliche Lasertypen geeignet. Insbesondere geeignet sind Feststofflaser und Halbleiter-Diodenlaser. Beispiele für Feststofflaser sind Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und Nd-YLF-Laser mit einer Wellenlänge von 1053 nm. Als Dioden-Laser seien solche, die bei 823 nm oder 985 nm emittieren, genannt.

Die eingestrahlte Energie auf die Fläche der Pulver-Schüttung beträgt bei der Bestrahlung vorzugsweise von 0,01 bis 100 mJ/mm², bevorzugt 1 bis 50 mJ/mm².

5 Der Wirkdurchmesser des Laserstrahls beträgt je nach Anwendung insbesondere von 0,001 bis 0,05 mm, bevorzugt von 0,01 bis 0,05 mm.

Bevorzugt werden gepulste Laser verwendet, wobei sich eine hohe Pulsfrequenz, insbesondere von 1 bis 100 kHz, als besonders geeignet erwiesen hat.

10 Die bevorzugte Verfahrensführung läßt sich wie folgt beschreiben:

Der Laserstrahl trifft auf die oberste Schicht der Schüttung aus dem erfindungsgemäß einzusetzenden Material und schmilzt bzw. versintert dabei das Material in einer bestimmten Schichtdicke. Diese Schichtdicke kann von 0,005 mm bis 1 mm, vorzugsweise von 0,01 mm bis 0,5 mm betragen.

15

Auf diese Weise wird die erste Schicht des gewünschten Bauteils erzeugt. Anschließend wird der Arbeitsraum um einen Betrag abgesenkt, der niedriger ist als die Dicke der zusammengesinterten Schicht. Der Arbeitsraum wird bis zur ursprünglichen Höhe mit zusätzlichem Polymer-Material aufgefüllt. Durch die erneute Bestrahlung mit dem Laser wird die zweite Schicht des Bauteils gesintert und mit der vorhergegangenen Schicht verbunden. Durch Wiederholung des Vorgangs werden die weiteren Schichten bis zur Fertigstellung des Bauteils erzeugt.

20

Der Laserstrahl wird mit einer Geschwindigkeit 1 bis 1.000 mm/s, vorzugsweise 10 bis 100 mm/s angewendet.

25

Für die Erfindung geeignete Kunststoffpulver können verschiedenen Polymerklassen angehören. Beispielfhaft seien genannt: Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen, Polyamide wie Polyamid-6 und Polyamid-6,6, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, schmelzbare Polyurethane, Polystyrol, Styrolacrylnitrilcopolymerisate und Polyacrylate.

30

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Teilchengröße der Pulverpartikel von besonderer Bedeutung. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser 2 bis 200 μm , vorzugsweise 5 bis 100 μm besonders bevorzugt 5 bis 50 μm . Als mittlerer
5 Teilchendurchmesser (Teilchengröße) ist hier das Gewichtsmittel gemeint.

Zur Herstellung der für das Verfahren wesentlichen Teilchengröße können die gewöhnlich als grobe Granulate vorliegenden Kunststoffe gemahlen werden. Hierbei stellt sich jedoch unter Umständen eine kantige oder eckige Form der Kunststoffpartikel ein. Diese Partikel mit unregelmäßiger oder zerrissener Oberfläche haben
10 zum Teil schlechte Fließeigenschaften, die sich ungünstig auf die Verarbeitung in Lasersinteranlagen auswirken. Es müssen daher üblicherweise noch Rieselhilfsmittel den Kunststoffen beigegeben werden um die Rieselfähigkeit der zerkleinerten Kunststoffe zu verbessern und einen Betrieb von automatisierten Anlagen zu gewährleisten.
15

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Polymerisate mit im wesentlichen Kugelform (Perlpolymerisate) besonders gut geeignet.

20 Es hat sich gezeigt, daß solche Perlpolymerisate gleichfalls dem erfindungsgemäßen Lasersintern zugänglich sind. Sie haben aber zudem von sich aus viel günstigere Fließeigenschaften als gemahlene andere Kunststoffe und benötigen daher auch keine Rieselhilfsmittel zur Verbesserung ihrer Fließeigenschaften.

25 Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Perlpolymerisate besteht darin, daß diese beim Veraschen, z.B. als Kern einer Keramikhohlform, keine störenden Rückstände hinterlassen. Im Falle von mit Rieselhilfsmitteln versetzten gemahlene Kunststoffteilchen wurde nämlich beobachtet, daß diese nicht rückstandsfrei veraschen.

30 Dieses ist von besonderer Bedeutung, wenn die primär mittels Lasersinterung erstellten Modelle aus Kunststoff in Folgeprozessen für den Feinguß weiterverarbeitet

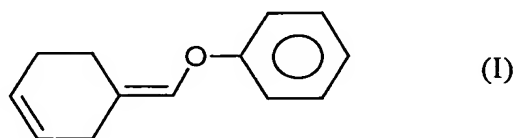
werden. Hierzu wird z.B. nach dem Bestreichen des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Modells mit Wachs zur weiteren Verbesserung der Modell-
oberfläche das Modell in eine aufgeschlämmte Keramikmasse getaucht und das mit
Keramikmaterial beschichtete Modell im Ofen gebrannt. Das Modell soll beim
5 Brennen vollständig verbrennen und die freie Hohlform aus Keramik zurücklassen.
Da konventionelle gemahlene Kunststoffe aufgrund der Rieselhilfsmittel nicht voll-
ständig verbrennen, weisen die in der Keramikform anschließend gegossenen
metallischen Modelle oftmals Oberflächenungenauigkeiten auf.

10 Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Perlpolymerisaten ergibt sich hinsichtlich
der Oberflächengenauigkeit und Oberflächenrauhigkeit der nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren hergestellten Modelle. Aufgrund ihrer runden Form und ihrer guten
Fließeigenschaften werden die mit den bevorzugten Perlpolymerisaten hergestellten
Modelle glatter und damit auch genauer.

15 Die Perlpolymerisate bestehen bevorzugt aus Homo- bzw. Copolymerisaten von
monoethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomeren). Unter Copolymerisaten
im Sinne der Erfindung werden Polymerisate, die aus zwei oder mehr verschiedenen
Monomeren aufgebaut sind, verstanden. Geeignete Monomere sind z.B. Styrol,
20 alpha-Methylstyrol, Chlorstyrol, Acrylsäurester, wie Ethylacrylat, Butylacrylat,
2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Methacrylsäureester, wie Methyl-
methacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butyl-
methacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat,
Dodecylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, des weiteren Acrylnitril, Methacrylnitril,
25 Methacrylamid und Vinylacetat.

Es hat sich gezeigt, daß das Molekulargewicht der Perlpolymerisate für die Eignung
für das erfindungsgemäße Verfahren von Wichtigkeit ist. Das Molekulargewicht
(Gewichtsmittel, Mw) soll insbesondere von 10 000 bis 500 000, vorzugsweise
30 20 000 bis 250 000 Dalton betragen. Zur Einstellung des gewünschten Molekular-
gewichtes können Molekulargewichtsregler bei der Herstellung der Perlpolymerisate

eingesetzt werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind insbesondere Schwefelverbindungen, z.B. n-Butylmercaptan, Dodecylmercaptan, Thioglycolsäureethylester und Diisopropylxanthogendisulfid. Auch die in der DE 3 010 373 genannten schwefelfreien Regler sind sehr gut zur Einstellung des Molekulargewichtes geeignet, beispielsweise der Enolether nach Formel I



Besonders geeignete Perlpolymerisate sind nach an sich bekannten Verfahren herstellbar. So können Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von ca. 10 bis 200 durch Suspensionspolymerisation bzw. Perlpolymerisation erhalten werden. Unter dem Begriff Suspensionspolymerisation wird ein Verfahren verstanden, bei dem ein Monomer oder ein monomerhaltiges Gemisch, das einen im Monomer(en) löslichen Initiator enthält, in einer mit dem Monomer(en) im wesentlichen nicht mischbaren Phase, die ein Dispergiermittel enthält, in Form von Tröpfchen, gegebenenfalls im Gemisch mit kleinen, festen Partikeln, zerteilt wird und durch Temperaturerhöhung unter Rühren ausgehärtet wird. Weitere Einzelheiten der Suspensionspolymerisation werden beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A21 5.Auflage, VCH, Weinheim 1992 auf den Seiten 363 bis 373 beschrieben.

Perlpolymerisate mit Teilchengrößen von 2 bis 10 µm lassen sich durch die sog. Dispersionspolymerisation erzeugen. Bei der Dispersionspolymerisation wird ein Lösungsmittel, in dem die verwendeten Monomere löslich, das gebildete Polymerisat aber unlöslich ist, eingesetzt. Die Dispersionspolymerisation liefert in der Regel Perlpolymerisate mit enger Teilchengrößenverteilung.

Als IR-Absorber sind grundsätzlich alle Verbindungen, die bei einer Wellenlänge 500 bis 1500 nm, vorzugsweise 800 bis 1200 nm Licht absorbieren geeignet. Es

können unabhängig voneinander sowohl IR-Pigmente als auch IR-Farbstoffe angewendet werden.

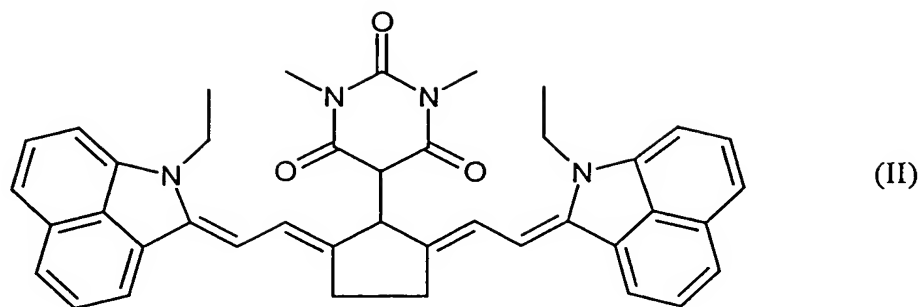
5 Als IR-Pigment ist bevorzugt Ruß, insbesondere synthetisch erzeugter Ruß (Carbon black) geeignet. Der Ruß hat dabei vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 10 bis 500 m²/g, gemessen nach der BET-Methode. Geeignete Rußtypen sind Gasruße (Channel Blacks), Furnaceruße (Furnace Blacks) und Flammruße Lamp Blacks.

10 Des weiteren sind bestimmte gemischte Metalloxidpigmente vom Rutil- oder Spinelltyp gut geeignet. Beispiele für geeignete Metalloxidpigmente sind die kommerziell verfügbaren Produkte HEUCODUR®-Brown 859 und HEUCODUR®-Black 953.

15 IR-Farbstoffe (infra-red absorbing dyes, IRD) sind an sich bekannt. Bevorzugt sind IR-Farbstoffe aus verschiedenen Stoffklassen geeignet, z.B. Indoaniline-Farbstoffe, Oxonol-Farbstoffe, Porphinderivate, Antrachinon-Farbstoffe, Mesostyryl-Farbstoffe, Pyriliumpverbindungen und Squarylium-Derivate.

20 Besonders gut geeignet sind auch IR-Farbstoffe gemäß der Offenlegungsschrift DE 4 331 162, da diese keine oder nur eine geringe Absorption im sichtbaren Bereich aufweisen und somit die Herstellung von ungefärbten oder nur schwach gefärbten 3D-Modellen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen.

25 Beispielhaft sei der IR-Farbstoff gemäß Formel II genannt:



Die Menge an IR-Absorber beträgt erfindungsgemäß von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Kunststoffpulver.

5

10

Die Herstellung von Kunststoffpulver, die einen IR-Absorber enthalten, kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So ist es möglich den Kunststoff mit dem IR-Absorber mit Hilfe eines Extruders in der Schmelze zu vermischen und das erhaltene Extrudat in einer Mühle auf die gewünschte Teilchengröße zu zerteilen. Es ist auch möglich, den IR-Absorber bereits bei der Herstellung des Kunststoffs zuzugeben, so daß der IR-Absorber in den sich bildenden Kunststoff eingeschlossen wird. Bei der Herstellung von Perlpolymerisaten durch Suspensionspolymerisation kann der IR-Absorber den Monomeren zugesetzt werden.

15

20

25

Es wurde gefunden, daß Kunststoffpartikel in sehr einfacher Weise mit löslichen IR-Farbstoffen dotiert werden können. Bei diesem Verfahren werden die Kunststoffpartikel in einer den Kunststoff nicht lösenden flüssigen Phase, vorzugsweise in Wasser dispergiert, wobei ein Netzmittel oder ein Tensid angewendet werden kann. Geeignete Tenside sind in diesem Falle z.B. Natriumalkylsulfonat, Natriumsulfobernsteinsäureisooctylester oder ethoxyliertes Nonylphenol. Zu der erhaltene Dispersion wird eine Lösung des IR-Farbstoffes zugesetzt, wobei vorzugsweise ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, wie z.B. Ethylacetat, Toluol, Butanon, Chloroform, Dichlorethan oder Methylisobutylether verwendet werden kann. Bei dieser Behandlung quillt das Lösungsmittel einschließlich des IR-Farbstoffes in die Kunststoffpartikel ein. Anschließend kann das Wasser durch Filtration oder Dekan-

tieren und das Lösungsmittel durch Abdampfen, z. B. bei reduziertem Druck entfernt werden, wobei der IR-Farbstoff im Kunststoffpartikel verbleibt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kunststoffpulver, die einen IR-Absorber enthalten, sind besonders gut für den Lasersinterprozeß mit IR-Lasern, insbesondere ND-YAG-Laser geeignet und liefern Modelle bzw. Bauteile mit besonders guter Detailtreue.

Figur 1 zeigt die schematische Darstellung einer Rapid-prototyping-Anlage.

- 10 Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Herstellung von feinteiligen Kunststoffmaterialien sowie Versuche zur Sinterung dieser Materialien mit Hilfe eines IR-Lasers.

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen rußhaltigen Perlpolymerisates

a) Rußdispersion

5 6 g Ruß (Printex G der Firma Degussa, BET-Oberfläche 30 m²/g), 24 g Polymethylmethacrylat und 216 g Methylmethacrylat wurden 2 Stunden lang in einer Kugelmühle behandelt, wobei eine homogene absetzstabile Dispersion erhalten wurde.

b) Perlpolymerisat

10 Es wurden 200 g der Dispersion aus a) und 2,0 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) intensiv gemischt. Man überführt die Mischung in einen Rührreaktor, der zuvor mit 1,0 Litern einer 1 gew.-%igen, wäßrig-alkalischen, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 eingestellten Lösung eines Copolymerisates aus 50 Gew.-% Methacrylsäure und 50 Gew.-% Methylmethacrylat gefüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 15 700 Umdrehungen pro Minute eingestellt, und die Temperatur 3 Stunden auf 60°C, anschließend 10 Stunden auf 78°C und dann 2 Stunden auf 85°C gehalten. Danach wurde innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gebildete Perlpolymerisat wurde durch Dekantieren isoliert, mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 168 g intensiv schwarz gefärbtes Perlpolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 18 µm und einem Molekulargewicht Mw von 230 000.

Beispiel 2

Herstellung eines erfindungsgemäßen rußhaltigen Perlpolymerisates

25

a) Rußdispersion

12 g Ruß (Printex G der Firma Degussa), 28,8 g Polymethylmethacrylat, 216 g Methylmethacrylat und 43,2 g n-Butylmethacrylat wurden 2 Stunden lang in einer Kugelmühle behandelt, wobei eine homogene absetzstabile Dispersion erhalten wurde.

30

b) Perlpolymerisat

Es wurden 250 g der Rußdispersion a) und 2,5 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) intensiv gemischt. Man überführt die Mischung in einen Rührreaktor, der zuvor mit 1,25 Litern einer 1 gew.-%igen, wäßrig-alkalischen, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 eingestellten Lösung eines Copolymerisates aus 50 Gew.-% Methacrylsäure und 50 Gew.-% Methylmethacrylat gefüllt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 Umdrehungen pro Minute eingestellt, und die Temperatur 10 Stunden auf 78°C und dann 2 Stunden auf 85°C gehalten. Danach wurde innerhalb von 2 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gebildete Perlpolymerisat wurde durch Dekantieren isoliert, mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 205 g intensiv schwarz gefärbtes Perlpolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 25 µm und einem Molekulargewicht Mw von 220 000.

Beispiel 3

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates mit IR-Farbstoff

a) Herstellung des Perlpolymerisates

In einem 4 l-Reaktor ausgerüstet mit einem Gitterrührer wurden 2 340 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon, 210 g Methylmethacrylat und 90 g Ethylmethacrylat zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min innerhalb einer Stunde diese Lösung auf 55°C gebracht und eine Lösung von 6 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) in 165 g Methanol dem Reaktor zugefügt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die fertige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und das Perlpolymerisat durch Sedimentation isoliert. Man erhielt 193 g Perlpolymerisat mit einem Molekulargewicht Mw von 75 000, einer mittleren Teilchengröße von 12 µm und einem $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ -Wert von 1,18. Das Verhältnis aus dem 90%-Wert ($\bar{\phi}(90)$) und dem 10%-Wert ($\bar{\phi}(10)$) der Volumenverteilung, der $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ -Wert, ist ein gutes Maß für die breite der Verteilung. Enge Teilchengrößenverteilungen liegen bei $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ -Werten von weniger als 2,0 vor.

b) Dotieren des Perlpolymerisates mit IR-Farbstoff

100 g Perlpolymerisat aus a) wurden in einer Lösung aus 900g Wasser und 200 mg Natriumsulfobernsteinsäureisooctylester dispergiert. Zu dieser Dispersion wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus 284 mg IR-Farbstoff der Formel II und 100 g Ethylacetat zugesetzt. Die Mischung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 10 min mit Ultraschall behandelt. Das Perlpolymerisat wurde abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und zur vollständigen Entfernung des Ethylacetats bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 4

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates mit IR-Farbstoff

a) Herstellung des Perlpolymerisates

In einem 4 l-Reaktor ausgerüstet mit einem Gitterrührer wurden 2 500 g Methanol, 64 g Polyvinylpyrrolidon, 240 g Styrol und 60 g Ethylmethacrylat zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min innerhalb einer Stunde diese Lösung auf 70°C gebracht und eine Lösung von 3,75 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) in 75 g Styrol dem Reaktor zugefügt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 15 Stunden bei 70°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die gebildete Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und das Perlpolymerisat durch Sedimentation isoliert. Man erhielt 247 g Perlpolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 14 µm und einem $\emptyset(90)/\emptyset(10)$ -Wert von 1,6 und einem Molekulargewicht M_w von 60 000.

b) Dotieren des Perlpolymerisates mit IR-Farbstoff

10 g Perlpolymerisat aus a) wurden in einer Lösung aus 90g Wasser und 20 mg Natriumsulfobernsteinsäureisooctylester dispergiert. Zu dieser Dispersion wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung aus 28,4 mg IR-Farbstoff der Formel II und 10 g Ethylacetat zugesetzt. Die Mischung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Perlpolymerisat wurde abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und

zur vollständigen Entfernung des Ethylacetats bei 50°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 5

5 Sinterversuche mit den Perlpolymerisaten aus den Beispielen 1 bis 4

In einer Versuchsanlage gemäß Fig. 1 wurden 20 g Perlpolymersat aus den Beispielen 1 bis 4 in das Vorratsgefäß 4 eingefüllt.

- 10 Der Strahl eines ND-YAG Lasers 1 (Wirkquerschnitt 5 mm², Pulsfrequenz 10 Hz) wird über den Umlenkspiegel 2 mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s auf die Oberfläche der Schüttung 3 der Perlpolymerisate gerichtet und mit dem Laserstrahl eine Fläche von 20 x 20 mm abgetastet. Die eingestrahlte Energie betrug 40 mJ/mm². Dabei wurden mit den Perlpolymerisaten aus den Beispielen 1b), 2b), 3b) und 4b)
- 15 harte Formkörper erhalten. Die Probekörper wurden mechanisch in flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchflächen im Raster-Elektronen-Mikroskop untersucht. Im Falle des Perlpolymerisates aus Beispiel 3a) (Vergleichsversuch, ohne IR-Absorber) blieb das Produkt unverändert als Pulver erhalten.

Perlpolymerisat aus Beispiel		Bildung eines Formkörpers	Oberfläche	Beurteilung der Bruchfläche
1b)	erfindungsgemäß	+	glatt	glatt mit Poren
2b)	erfindungsgemäß	+	glatt	glatt mit Poren
3b)	erfindungsgemäß	+	glatt, glänzend	glatt, porenfrei
4b)	erfindungsgemäß	+	glatt, glänzend	glatt, porenfrei
3a)	Vergleich	-	-	-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Modellen aus Kunststoff nach Maßgabe von gespeicherten, geometrischen Daten mit Hilfe von nach diesen Daten gesteuerten Laserstrahlen einer Wellenlänge 500 bis 1500 nm, vorzugsweise 800 bis 1200 nm, wobei Laserstrahlen entsprechend der geometrischen Daten auf bestimmte Raumzonen einer Schüttung eines feinkörnigen Kunststoffpulvers gelenkt werden und das Material verschmilzt bzw. versintert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 200 μm besitzt und einen IR-Absorber enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffpulver ein Perlpolymerisat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Laser ein Feststofflaser, insbesondere ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm oder ein Nd-YLF-Laser mit einer Wellenlänge von 1053 nm verwendet wird oder daß ein Halbleiter-Diodenlaser, insbesondere ein solcher, der bei 823 nm oder 985 nm emittiert verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiedichte auf die Fläche der Pulver-Schüttung bei der Bestrahlung von 0,01 bis 100 mJ/mm^2 , bevorzugt von 1 bis 50 mJ/mm^2 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkdurchmesser des Laserstrahls von 0,001 bis 0,05 mm, bevorzugt von 0,01 bis 0,05 mm beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein gepulster Laser verwendet wird, wobei der Laser eine Pulsfrequenz von 1 bis 100 kHz hat.
- 5 7. Kunststoffpulver zur Verwendung als Ausgangsmaterial für die lasergestützte Herstellung von Modellen, wobei die Pulverpartikel einen mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 200 µm besitzen und einen IR-Absorber enthalten.
- 10 8. Kunststoffpulver nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffpulver aus Perlpolymerisat besteht.
- 15 9. Kunststoffpulver nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als IR-Absorber Verbindungen, die bei einer Wellenlänge 500 bis 1500 nm, vorzugsweise 800 bis 1200 nm Licht absorbieren, enthalten, insbesondere IR-Pigmente und/oder IR-Farbstoffe.
- 20 10. Kunststoffpulver nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als IR-Pigment Ruß, oder als IR-Farbstoff einen Farbstoff aus der Reihe Indoaniline-Farbstoffe, Oxonol-Farbstoffe, Porphinderivate, Antrachinon-Farbstoffe, Mesostyryl-Farbstoffe, Pyriliumverbindungen und Squarylium-Derivate enthalten.
- 25 11. Kunststoffpulver nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie IR-Absorber in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Kunststoffpulver enthalten.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung eines IR-farbstoffhaltigen Kunststoffpulvers, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion eines Kunststoffpulvers mit der Lösung eines IR-Farbstoffs in einem mit Wasser nicht mischbaren Lö-

sungsmittel in Kontakt gebracht wird und anschließend das Wasser und das Lösungsmittel entfernt wird.

Verfahren und Material zur Herstellung von Modellkörpern

Z u s a m m e n f a s s u n g

Unter Verwendung von IR-Lasern können aus speziellen Kunststoffpulvern mit Hilfe der selektiven Sinterung Modellkörper von beliebiger Form erzeugt werden. Außerdem werden Kunststoffpulver beschrieben, die einen IR-Absorber enthalten und für die lasergestützte Modellerstellung geeignet sind.

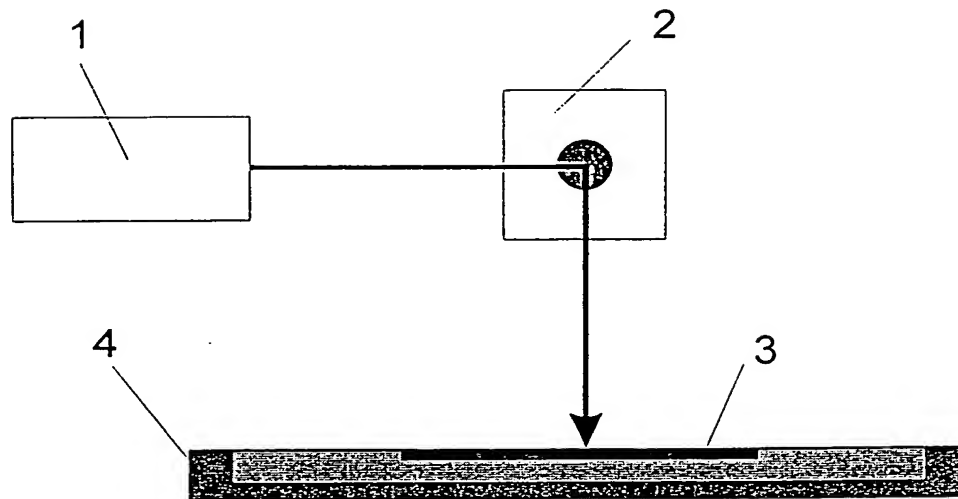


Fig. 1

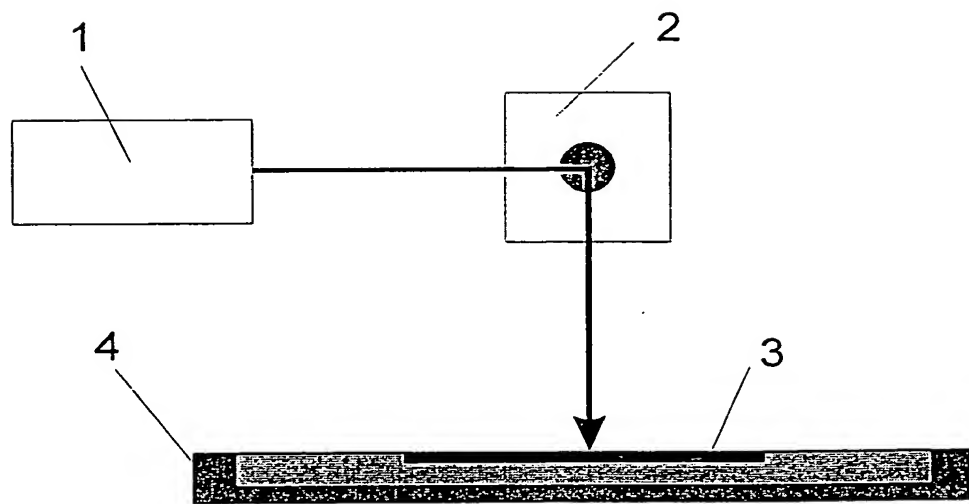


Fig. 1